

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-273479
(P2000-273479A)

(43)公開日 平成12年10月3日 (2000.10.3)

(51) Int.Cl.⁷
C 10 M 111/00
105/00
// (C 10 M 111/00
101:02
105:36)

識別記号

F I
C 10 M 111/00
105/00

テマコード(参考)
4 H 10 4

審査請求 未請求 請求項の数 1 OL (全 20 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-83864
(22)出願日 平成11年3月26日 (1999.3.26)

(71)出願人 000004444
日石三菱株式会社
東京都港区西新橋1丁目3番12号
(72)発明者 下村 裕司
神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内
(72)発明者 須田 聰
神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内
(74)代理人 100088155
弁理士 長谷川 芳樹 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 冷凍機油組成物

(57)【要約】

【課題】 HFC冷媒および二酸化炭素やハイドロカルボンなどの自然系冷媒と共に用いた場合に、潤滑性、冷媒相溶性、熱・加水分解安定性、電気絶縁性等に優れるとともに冷凍システムの高効率化を可能にする冷凍機油組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 炭化水素系油、並びに (B) 脂環式環および下記一般式 (1) で表されるエステル基を少なくとも2個有し、かつ該エステル基の少なくとも2個が脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合した脂環式多価カルボン酸エステル化合物

-COOR¹ (1)

(上記式中、R¹は炭素数1~30の炭化水素基を表し、各エステル基のR¹は同一でも異なっていてもよい。)を含有することを特徴とする冷凍機油組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 炭化水素系油、並びに (B) 脂環式環および下記一般式 (1) で表されるエステル基を少なくとも2個有し、かつ該エステル基の少なくとも2個が脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合した脂環式多価カルボン酸エステル化合物



(上記式中、R¹は炭素数1～30の炭化水素基を表し、各エステル基のR¹は同一でも異なっていてもよい。)を含有することを特徴とする冷凍機油組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は冷凍機油組成物に関し、詳しくは炭化水素系油および脂環式多価カルボン酸エステル化合物を含有することを特徴とする冷凍機油組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年のオゾン層破壊問題や地球温暖化問題の観点から、冷媒代替化や冷凍システムの高効率化が検討されている。冷媒代替化においては、CFC (クロロフルオロカーボン) やHCFC (ハイドロクロロフルオロカーボン) などの塩素含有冷媒からHFC (ハイドロフルオロカーボン) への切り替えが進められている。またその一方で、HFC冷媒も地球温暖化問題の観点からは規制の対象となり得るため、二酸化炭素やアンモニア、ハイドロカーボンなどの自然系冷媒の適用が検討されている。

【0003】このような冷媒代替化の動きにあわせて、代替冷媒用冷凍機油の開発が進められている。冷凍機油には、潤滑性、冷媒相溶性、熱・加水分解安定性、電気絶縁性、低吸湿性など多くの性能が要求されるため、冷媒の種類や用途によってこれら要求性能を満たすような化合物が選択される。例えばHFC用冷凍機油としては、冷媒との相溶性を有するエステルやエーテル、カーボネートなどの含酸素化合物、あるいは冷媒相溶性に劣るものの潤滑性や熱・加水分解安定性に優れたアルキルベンゼンなどが使用されている。

【0004】冷凍システムの高効率化の観点からは、冷凍機油の低粘度化が検討されている。エステル系冷凍機油としては特表平3-505602や特開平3-128991などに開示されているような脂肪族多価アルコールと脂肪酸との反応により得られるポリオールエステルが知られており、このようなエステル系冷凍機油を低粘度化する場合、原料に用いる脂肪酸のアルキル基の炭素数が小さいものを選定することは有効な手段の一つである。ところが一般に脂肪酸のアルキル基が小さくなると、得られるエステルの熱・加水分解安定性が低下するという不具合が生じる。

【0005】熱・加水分解安定性に優れたエステル系冷凍機油としては特開平9-221690に開示されてい

るような脂環式ポリカルボン酸エステルが知られているが、このような構造を有するエステルであっても、低粘度化した場合には熱・加水分解安定性が十分であるという訳ではない。

【0006】このように、高効率化のための低い粘性と高い加水分解安定性とを両立し、同時に他の要求性能をも満たすエスル系冷凍機油は未だ開発されていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、HFC冷媒および二酸化炭素やハイドロカーボンなどの自然系冷媒と共に用いた場合に、潤滑性、冷媒相溶性、熱・加水分解安定性、電気絶縁性等に優れるとともに冷凍システムの高効率化を可能にする冷凍機油組成物を提供することを目的としたものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、炭化水素系油に特定のエステル油を配合して用いることにより、各種性能に優れた冷凍機油組成物が得られることを見出した。

【0009】すなわち、本発明は、(A) 炭化水素系油、並びに (B) 脂環式環および下記一般式 (1) で表されるエステル基を少なくとも2個有し、かつ該エステル基の少なくとも2個が脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合した脂環式多価カルボン酸エステル化合物



(上記式中、R¹は炭素数1～30の炭化水素基を表し、各エステル基のR¹は同一でも異なっていてもよい。)を含有することを特徴とする冷凍機油組成物を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0011】本発明の冷凍機油組成物の(A)成分である炭化水素系油としては、鉱油、オレフィン重合体、ナフタレン化合物、アルキルベンゼンあるいはこれらの2種以上の混合物などが挙げられる。

【0012】鉱油としては、パラフィン基系原油、中間基系原油あるいはナフテン基系原油を常圧蒸留および減圧蒸留して得られた潤滑油留分に対して、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、接触脱ろう、水素化精製、硫酸洗浄、白土処理の1種もしくは2種以上の精製手段を適宜組み合わせて適用して得られるパラフィン系またはナフテン系の鉱油を挙げることができる。

【0013】これらの鉱油の中でも、熱安定性により優れる点から、高度に精製された鉱油を用いることが好ましい。本発明において用いられる高度精製鉱油としては、非芳香族不飽和分(不飽和度)が10%以下であることが好ましい。この不飽和度が10%より多い場合は

50 スラッジ発生の原因、キャピラリーの詰まりの原因とな

る可能性がある。このような点から本発明においては、上記不飽和度をより好ましくは5%以下、更により好ましくは1%以下、最も好ましくは0.1%以下とする。このような高度精製鉱油の具体例としては、例えば、パラフィン基系原油、中間基系原油あるいはナフテン基系原油を常圧蒸留するあるいは常圧蒸留の残渣油を減圧蒸留して得られる留出油を常法に従って精製することによって得られる精製油、あるいは精製後更に深脱ロウ処理することによって得られる深脱ろう油、更には水素化処理によって得られる水添処理油などを挙げることができる。この際の精製法は特に制限はなく様々な方法が使用される。

【0014】通常は(a)水素化処理、(b)脱ロウ処理(溶剤脱ロウまたは水添脱ロウ)、(c)溶剤抽出処理、(d)アルカリ洗浄または硫酸洗浄処理、(e)白土処理を単独で、あるいは適宜の順序で組み合わせて行う。また、同一処理を複数段に分けて繰り返し行うことにも有効である。例えば、(i)留出油を水素化処理する方法、又は水素化処理した後、アルカリ洗浄または硫酸洗浄処理を行う方法、(ii)留出油を水素化処理した後、脱ロウ処理する方法、(iii)留出油を溶剤抽出処理した後、水素化処理する方法、(iv)留出油に二段あるいは三段の水素化処理を行う、又はその後にアルカリ洗浄又は硫酸洗浄処理する方法、更には、(v)上述した(i)～(iv)の如き処理の後、再度脱ロウ処理して深脱ロウ油とする方法などがある。

【0015】上記の方法のうち、本発明において用いられる高度精製鉱油としては、ナフテン系鉱油および深脱ロウ処理によって得られる鉱油が、低温流動性、低温時のワックス析出がない等の点から好適である。この深脱ロウ処理は、苛酷な条件下での溶剤脱ロウ処理法やゼオライト触媒を用いた接触脱ロウ処理法などによって行われる。

【0016】オレフィン重合体としては、炭素数2～12のオレフィンを重合させて得られるもの、およびこれを水素化処理したものが挙げられ、具体的には例えば、ポリブテン、ポリイソブテン、炭素数5～12の α -オレフィンのオリゴマー(ポリ α オレフィン)、エチレン-プロピレン共重合体、およびこれらの水素化処理したものなどが好ましく用いられる。

【0017】オレフィン重合体の製造方法は特に制限されず、種々の公知の方法で製造できる。この例としては例えば、ポリ α オレフィンは、エチレンから製造された α オレフィンを原料とし、これをチーグラー触媒法、ラジカル重合法、塩化アルミニウム法、フッ化ホウ素法等の公知の重合方法によって処理することにより製造される。

【0018】ナフタレン化合物としては、ナフタレン骨格を有するものであれば特に限定はないが、冷媒に対する相溶性に優れる点から、炭素数1～10のアルキル基

を1～4個有し、かつアルキル基の合計炭素数が1～10であるものが好ましく、炭素数1～8のアルキル基を1～3個有し、かつアルキル基の合計炭素数が3～8であるものがより好ましい。

【0019】炭素数1～10のアルキル基としては、具体的には例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、直鎖状または分枝状のブチル基、直鎖状または分枝状のペンチル基、直鎖状または分枝状のヘキシル基、直鎖状または分枝状のヘプチル基、直鎖状または分枝状のオクチル基、直鎖状または分枝状のノニル基、直鎖状または分枝状のデシル基等が挙げられる。

【0020】なお、ナフタレン化合物としては、単一の構造の化合物だけでなく、2種以上の混合物であっても良い。

【0021】また、上記ナフタレン化合物の製造方法は特に制限されず、種々の公知の方法で製造できる。この例としては例えば、炭素数1～10の炭化水素のハロゲン化物や、炭素数2～10のオレフィン類または炭素数8～10のスチレン類を硫酸、リン酸、ケイタングステン酸、フッ化水素酸等の鉱酸、酸性白土、活性白土等の固体酸性物質および塩化アルミニウム、塩化亜鉛等のハロゲン化金属であるフリーデルクラフツ触媒等の酸触媒の存在下、ナフタレンへ付加する方法等が挙げられる。

【0022】アルキルベンゼンとしては、特に限定はないが、冷媒に対する相溶性に優れる点から、炭素数1～40のアルキル基を1～4個有し、かつアルキル基の合計炭素数が1～40であるものが好ましく、炭素数1～30のアルキル基を1～4個有し、かつアルキル基の合計炭素数が3～30であるものがより好ましい。

【0023】炭素数1～40のアルキル基としては、具体的には例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、直鎖状または分枝状のブチル基、直鎖状または分枝状のペンチル基、直鎖状または分枝状のヘキシル基、直鎖状または分枝状のヘプチル基、直鎖状または分枝状のオクチル基、直鎖状または分枝状のノニル基、直鎖状または分枝状のデシル基、直鎖状または分枝状のウンデシル基、直鎖状または分枝状のドデシル基、直鎖状または分枝状のトリデシル基、直鎖状または分枝状のテトラデシル基、直鎖状または分枝状のペンタデシル基、直鎖状または分枝状のヘキサデシル基、直鎖状または分枝状のヘプタデシル基、直鎖状または分枝状のオクタデシル基、直鎖状または分枝状のノナデシル基、直鎖状または分枝状のイコシル基、直鎖状または分枝状のヘンイコシル基、直鎖状または分枝状のドコシル基、直鎖状または分枝状のトリコシル基、直鎖状または分枝状のテトラコシル基、直鎖状または分枝状のヘキサコシル基、直鎖状または分枝状のヘプタコシル基、直鎖状または分枝状のオクタコシル基、直鎖状または分枝状のノナコシル

50

基、直鎖状または分枝状のトリアコンチル基、直鎖状または分枝状のヘントリアコンチル基、直鎖状または分枝状のドトリアコンチル基、直鎖状または分枝状のトリトリアコンチル基、直鎖状または分枝状のテトラトリアコンチル基、直鎖状または分枝状のペンタトリアコンチル基、直鎖状または分枝状のヘキサトリアコンチル基、直鎖状または分枝状のヘプタトリアコンチル基、直鎖状または分枝状のオクタトリアコンチル基、直鎖状または分枝状のノナトリアコンチル基、直鎖状または分枝状のテトラコンチル基（すべての異性体を含む）などが挙げられる。

【0024】これらのアルキル基としては直鎖状であっても、分枝状であっても良いが、冷凍システムに使用される有機材料との適合性の点では直鎖状アルキルベンゼンが好ましい。一方、冷媒相溶性、熱安定性、粘度特性などの点から分枝状アルキル基が好ましく、特に入手可能性の点から、プロピレン、ブテン、イソブチレンなどのオレフィンのオリゴマーから誘導される分枝状アルキル基がより好ましい。

【0025】なお、アルキルベンゼンとしては、単一の構造の化合物だけでなく、2種以上の混合物であっても良い。

【0026】上記アルキルベンゼンの製造方法は任意であり、何ら限定されるものでないが、一般に以下に示す合成法によって製造できる。

【0027】原料となる芳香族化合物としては、具体的には例え、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、ジエチルベンゼン、およびこれらの混合物などが用いられる。またアルキル化剤としては、具体的には例え、エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレンなどの低級モノオレフィン（好ましくはプロピレン）の重合によって得られる炭素数6～40の直鎖状または分枝状のオレフィン；ワックス、重質油、石油留分、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの熱分解によって得られる炭素数6～40の直鎖状または分枝状のオレフィン；灯油、軽油などの石油留分からn-パラフィンを分離し、これを触媒によりオレフィン化することによって得られる炭素数9～40の直鎖状オレフィン；およびこれらの混合物などが使用できる。

【0028】またアルキル化の際に使用するアルキル化触媒としては、塩化アルミニウム、塩化亜鉛などのフリーデルクラフツ型触媒；硫酸、リン酸、ケイタングステン酸、フッ化水素酸、活性白土などの酸性触媒；など、公知の触媒が用いられる。

【0029】本発明の冷凍機油組成物の（A）炭化水素系油としては上記したものの何れもが使用可能であるが、油戻り性の点からアルキルベンゼンが特に好ましい。また、上記した炭化水素系油を2種以上併用しても良いことは勿論である。

【0030】本発明の（B）成分である脂環式多価カルボン酸エステル化合物とは、脂環式環および下記一般式（1）で表されるエステル基を少なくとも2個有し、かつ該エステル基の少なくとも2個が脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合したものである。

【0031】-COOR¹ (1)

（上記式中、R¹は炭素数1～30の炭化水素基を表し、各エステル基のR¹は同一でも異なっていてよい。）

10 ここでいう脂環式環としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環、シクロヘプタン環、シクロヘプテン環等が挙げられるが、シクロヘキサン環およびシクロヘキセン環が好ましい。さらに、これらの中でもシクロヘキサン環は長期又は過酷な条件下での使用時において粘度上昇が小さいことからより好ましく、シクロヘキセン環は長期又は過酷な条件下での使用時において全酸価の上昇が小さいことからより好ましい。

【0032】（B）脂環式多価カルボン酸エステル化合物としては、脂環式環と共に上記式（1）で表されるエステル基を少なくとも2個有することが必要である。エステル基が1個である場合には冷媒相溶性や熱・加水分解安定性が不十分であるため好ましくない。また、エステル基の個数には上限値は特に無いが、低温流動性の点から、4個以下であることが好ましく、3個以下であることがより好ましく、2個であることがさらにより好ましい。

【0033】また、上記式（1）で表されるエステル基のうち少なくとも2個は、脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合していることが必要である。脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合していない場合には、熱・加水分解安定性が不十分であるため好ましくない。

【0034】上記式（1）で表されるエステル基の立体配置については、特に制限はなく、例え上記式（1）で表されるエステル基を2個有する場合には、c i s一体であってもよく、t r a n s一体であってもよい。しかしながら、より熱・加水分解安定性に優れることから、c i s一体であることが好ましい。

【0035】上記式（1）におけるR¹は炭素数1～30、好ましくは2～24、より好ましくは3～18の炭化水素基を表すが、ここでいう炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基等が挙げられる。この中でも、熱・加水分解安定性の点からアルキル基、シクロアルキル基またはアルキルシクロアルキル基であることが好ましい。

【0036】アルキル基としては、直鎖状のものであっても分枝状のものであっても良い。炭素数3～18のアルキル基としては、具体的には例え、直鎖状または分

枝状のプロピル基、直鎖状または分枝状のブチル基、直鎖状または分枝状のベンチル基、直鎖状または分枝状のヘキシル基、直鎖状または分枝状のヘプチル基、直鎖状または分枝状のオクチル基、直鎖状または分枝状のノニル基、直鎖状または分枝状のデシル基、直鎖状または分枝状のウンデシル基、直鎖状または分枝状のドデシル基、直鎖状または分枝状のトリデシル基、直鎖状または分枝状のテトラデシル基、直鎖状または分枝状のペンタデシル基、直鎖状または分枝状のヘキサデシル基、直鎖状または分枝状のヘプタデシル基、直鎖状または分枝状のオクタデシル基などが挙げられる。

【0037】これらの中でも、直鎖状のアルキル基としては、熱・加水分解安定性の点から炭素数5以上のものが好ましく、冷媒相溶性の点から炭素数18以下のものが好ましい。また、分枝状のアルキル基としては、熱・加水分解安定性の点から炭素数3以上のものが好ましく、冷媒相溶性の点から炭素数18以下のものが好ましい。

【0038】シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等が挙げられるが、熱・加水分解安定性の点からシクロヘキシル基が好ましい。また、アルキルシクロアルキル基とは、シクロアルキル基にアルキル基が結合したものであるが、熱・加水分解安定性の点からシクロヘキシル基にアルキル基が結合したものが好ましい。さらに、アルキルシクロアルキル基としては、熱・加水分解安定性の点から総炭素数が6以上のものが好ましく、冷媒相溶性、低温流动性の点から総炭素数が10以下のものが好ましい。

【0039】また、(B)脂環式多価カルボン酸エステル化合物としては、脂環式環上の炭素原子に炭化水素基が1個または複数個結合していても良いことは勿論である。このような炭化水素基としてはアルキル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。

【0040】本発明でいう(B)脂環式多価カルボン酸エステル化合物は、上述した構造を有するものであるが、このようなエステル化合物は所定の酸成分とアルコール成分とを常法にしたがって、好ましくは窒素等の不活性ガス雰囲気下、エステル化触媒の雰囲気下または無触媒下で加熱しながらエステル化することにより調製される。ここで、熱・加水分解安定性、電気絶縁性の観点からは、無触媒下でのエステル化反応により調製することが好ましい。

【0041】(B)脂環式多価カルボン酸エステル化合物の酸成分としては、シクロアルカンポリカルボン酸、シクロアルケンポリカルボン酸またはこれらの酸無水物であって、エステル基の少なくとも2個は脂環式環上の互いに隣接した炭素原子に結合したものが挙げられ、これらは1種または2種以上の混合物として用いることが可能である。具体的には、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、4-

酸、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸およびこれらの酸無水物が開示される。このうち、調製したエステル化合物の長期又は過酷な条件下での使用時における粘度の上昇を抑えるという観点からは、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸およびこれらの酸無水物が好ましく、一方長期又は過酷な条件下での使用時における全酸価の上昇を抑えるという観点からは、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸およびこれらの酸無水物が好ましい。

【0042】これら、脂環式多価カルボン酸およびその無水物の製造方法には特に制限はなく、任意の方法で得られたものが使用可能である。具体的には例えば、cis-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸は、ブタジエンとマレイン酸無水物とを、ベンゼン溶媒中、100°Cで反応せしめて得ることができる。

【0043】(B)脂環式多価カルボン酸エステル化合物のアルコール成分としては、炭素数3~18の直鎖状のアルコール、炭素数3~18の分枝状のアルコールまたは炭素数5~10のシクロアルコールが挙げられる。具体的には、直鎖状または分枝状のプロパノール(*n*-プロパノール、1-メチルエタノール等を含む)、直鎖状または分枝状のブタノール(*n*-ブタノール、1-メチルブロパノール、2-メチルブロパノール等を含む)、直鎖状または分枝状のペンタノール(*n*-ペンタノール、1-メチルブタノール、2-メチルブタノール、3-メチルブタノール等を含む)、直鎖状または分枝状のヘキサノール(*n*-ヘキサノール、1-メチルペントナール、2-メチルペントナール、3-メチルペントナール等を含む)、直鎖状または分枝状のヘプタノール(*n*-ヘプタノール、1-メチルヘキサノール、2-メチルヘキサノール、3-メチルヘキサノール、4-メチルヘキサノール、5-メチルヘキサノール、2, 4-ジメチルペントナール等を含む)、直鎖状または分枝状のオクタノール(*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、1-メチルヘプタノール、2-メチルヘプタノール等を含む)、直鎖状または分枝状のノナノール(*n*-ノナノール、1-メチルオクタノール、3, 5, 5-

トリメチルヘキサノール、1-(2'-メチルプロピル)-3-メチルブタノール等を含む)、直鎖状または分枝状のデカノール(n-デカノール、iso-デカノール等を含む)、直鎖状または分枝状のウンデカノール(n-ウンデカノール等を含む)、直鎖状または分枝状のドデカノール(n-ドデカノール、iso-ドデカノール等を含む)、直鎖状または分枝状のトリデカノール、直鎖状または分枝状のテトラデカノール(n-テトラデカノール、iso-テトラデカノール等を含む)、直鎖状または分枝状のペンタデカノール、直鎖状または分枝状のヘキサデカノール(n-ヘキサデカノール、iso-ヘキサデカノール等を含む)、直鎖状または分枝状のヘプタデカノール、直鎖状または分枝状のオクタデカノール(n-オクタデカノール、iso-オクタデカノール等を含む)、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、ジメチルシクロヘキサノールなどが挙げられる。

【0044】エステル化反応を行うに際し、アルコール成分は、例えば酸1当量に対して1.0~1.5当量、好ましくは1.05~1.2当量用いられる。

【0045】更に、上記酸成分およびアルコール成分の代わりに、当該酸成分の低級アルコールエ斯特ル及び/又は当該アルコールの酢酸エ斯特ル、プロピオン酸エ斯特ル等を用いて、エ斯特ル交換反応により脂環式多価カルボン酸エ斯特ル化合物を得ることも可能である。

【0046】エ斯特ル化触媒としては、ルイス酸類、アルカリ金属塩、スルホン酸類等が例示され、具体的に、ルイス酸としては、アルミニウム誘導体、スズ誘導体、チタン誘導体等が例示され、アルカリ金属塩としては、ナトリウムアルコキシド、カリウムアルコキシド等が例示され、更にスルホン酸類としては、パラトルエンスルホン酸、メタノスルホン酸、硫酸等が例示される。その使用量は、例えば、原料である酸成分及びアルコール成分の総量に対して、0.1~1質量%程度用いられる。

【0047】エ斯特ル化する際の温度としては150℃~230℃が例示され、通常3~30時間で反応は完結する。

【0048】エ斯特ル化反応終了後、過剰の原料を減圧下又は蒸圧下において留去し、引き続いて慣用の精製方法、例えば液液抽出、減圧蒸留、活性炭処理などの吸着精製処理等により、エ斯特ル化合物を精製することができる。

【0049】また、本発明における脂環式多価カルボン酸エ斯特ル化合物は、相当する芳香族多価カルボン酸エ斯特ル化合物を核水添することによっても得ることができる。

【0050】本発明の冷凍機油組成物における(A)炭化水素系油および(B)脂環式多価カルボン酸エ斯特ル化合物の含有量には特に制限はないが、通常、冷凍機油組成物全量基準で、(A)炭化水素系油が5~95質量

%、(B)脂環式多価カルボン酸エ斯特ル化合物が5~95質量%の範囲内である。

【0051】しかしながら、潤滑性、熱・加水分解安定性、電気絶縁性の点からは、(A)炭化水素系油を10質量%以上含有し、かつ(B)脂環式多価カルボン酸エ斯特ル化合物を90質量%以下含有することが好ましく、(A)炭化水素系油を30質量%以上含有し、かつ(B)脂環式多価カルボン酸エ斯特ル化合物を70質量%以下含有することがより好ましく、(A)炭化水素系油を40質量%以上含有し、かつ(B)脂環式多価カルボン酸エ斯特ル化合物を60質量%以下含有することが最も好ましい。

【0052】一方、冷媒相溶性の点からは、(A)炭化水素系油を90質量%以下含有し、かつ(B)脂環式多価カルボン酸エ斯特ル化合物を10質量%以上含有することが好ましく、(A)炭化水素系油を70質量%以下含有し、かつ(B)脂環式多価カルボン酸エ斯特ル化合物を30質量%以上含有することがより好ましく、(A)炭化水素系油を60質量%以下含有し、かつ(B)脂環式多価カルボン酸エ斯特ル化合物を40質量%以上含有することが最も好ましい。

【0053】本発明の冷凍機油組成物は、上記した(A)炭化水素系油および(B)脂環式多価カルボン酸エ斯特ル化合物を含有するものであるが、これに加えて、(B)成分以外のエ斯特ル、ポリグリコール、ポリビニルエーテル、ケトン、ポリフェニルエーテル、シリコーン、ポリシロキサン、ペーフルオロエーテルなどの酸素を含有する合成油を併用して用いても良い。酸素を含有する合成油としては、上記の中でも(B)成分以外のエ斯特ル、ポリグリコール、ポリビニルエーテル、ケトンが好ましく用いられる。

【0054】本発明の冷凍機油組成物は、(A)炭化水素系油および(B)脂環式多価カルボン酸エ斯特ル化合物並びに必要に応じて上記した酸素を含有する合成油を配合してなるものであり、酸素を含有する合成油を配合する場合の配合量には特に制限はない。しかしながら、熱効率の向上と冷凍機油の熱・加水分解安定性の両立という観点からは、炭化水素系油と脂環式多価カルボン酸エ斯特ル化合物との混合油100重量部に対して、酸素を含有する合成油が150重量部以下であることが好ましく、100重量部以下であることがより好ましい。

【0055】本発明の冷凍機油組成物は、(A)炭化水素系油および(B)脂環式多価カルボン酸エ斯特ル化合物並びに必要に応じて酸素を含有する合成油を含有するものであり、主にこれらを基油として用いる。本発明の冷凍機油組成物は、添加剤未添加の状態でも好適に用いることができるが、必要に応じて各種添加剤を配合した形で使用することもできる。

【0056】本発明の冷凍機油組成物の耐摩耗性、耐荷重性をさらに改良するために、リン酸エ斯特ル、酸性リ

ン酸エステル、酸性リン酸エステルのアミン塩、塩素化リン酸エステルおよび亜リン酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも1種のリン化合物を配合することができる。これらのリン化合物は、リン酸または亜リン酸とアルカノール、ポリエーテル型アルコールとのエステルあるいはその誘導体である。

【0057】具体的には例えば、リン酸エステルとしては、トリプチルホスフェート、トリベンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリヘプチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリノニルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリウンデシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリトリデシルホスフェート、トリテトラデシルホスフェート、トリベンタデシルホスフェート、トリヘキサデシルホスフェート、トリヘプタデシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、トリオレイルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェートなどが挙げられる。酸性リン酸エステルとしては、モノブチルアシッドホスフェート、モノベンチルアシッドホスフェート、モノヘキシルアシッドホスフェート、モノヘプチルアシッドホスフェート、モノオクチルアシッドホスフェート、モノノニルアシッドホスフェート、モノデシルアシッドホスフェート、モノウンデシルアシッドホスフェート、モノドデシルアシッドホスフェート、モノトリデシルアシッドホスフェート、モノテトラデシルアシッドホスフェート、モノペンタデシルアシッドホスフェート、モノヘキサデシルアシッドホスフェート、モノヘプタデシルアシッドホスフェート、モノオクタデシルアシッドホスフェート、モノオレイルアシッドホスフェート、ジブチルアシッドホスフェート、ジベンチルアシッドホスフェート、ジヘキシルアシッドホスフェート、ジヘプチルアシッドホスフェート、ジオクチルアシッドホスフェート、ジノニルアシッドホスフェート、ジデシルアシッドホスフェート、ジウンデシルアシッドホスフェート、ジドデシルアシッドホスフェート、ジトリデシルアシッドホスフェート、ジテトラデシルアシッドホスフェート、ジベンタデシルアシッドホスフェート、ジヘキサデシルアシッドホスフェート、ジヘプタデシルアシッドホスフェート、ジオクタデシルアシッドホスフェート、ジオレイルアシッドホスフェートなどが挙げられる。酸性リン酸エステルのアミン塩としては、前記酸性リン酸エステルのメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ベンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブロピルアミン、ジブチルアミン、ジベンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチル

アミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミンなどのアミンとの塩が挙げられる。塩素化リン酸エステルとしては、トリス・ジクロロプロピルホスフェート、トリス・クロロエチルホスフェート、トリス・クロロフェニルホスフェート、ポリオキシアルキレン・ビス[ジ(クロロアルキル)]ホスフェートなどが挙げられる。亜リン酸エステルとしては、ジブチルホスファイト、ジベンチルホスファイト、ジヘキシルホスファイト、ジヘプチルホスファイト、ジオクチルホスファイト、ジノニルホスファイト、ジデシルホスファイト、ジウンデシルホスファイト、ジドデシルホスファイト、ジオレイルホスファイト、ジフェニルホスファイト、ジクレジルホスファイト、トリプチルホスファイト、トリベンチルホスファイト、トリヘキシルホスファイト、トリヘプチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリウンデシルホスファイト、トリドデシルホスファイト、トリオレイルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイトなどが挙げられる。また、これらの混合物も使用できる。

【0058】これらのリン化合物を本発明の冷凍機油組成物に配合する場合、その配合量は特に制限されないが、通常、冷凍機油組成物全量基準（基油と全配合添加剤の合計量基準）での含有量が0.01～5.0質量%、より好ましくは0.02～3.0質量%となるような量のリン化合物を配合することが望ましい。

【0059】また、本発明の冷凍機油組成物において、その熱・加水分解安定性をさらに改良するために、

- (1)フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物
- (2)アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物
- (3)グリシジルエステル型エポキシ化合物
- (4)アリルオキシラン化合物
- (5)アルキルオキシラン化合物
- (6)脂環式エポキシ化合物
- (7)エポキシ化脂肪酸モノエステル
- (8)エポキシ化植物油

からなる群より選ばれる少なくとも1種のエポキシ化合物を配合することができる。

【0060】(1)フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、フェニルグリシジルエーテルまたはアルキルフェニルグリシジルエーテルが例示できる。ここでいうアルキルフェニルグリシジルエーテルとは、炭素数1～13のアルキル基を1～3個有するものが挙げられ、中でも炭素数4～10のアルキル基を1個有するもの、例えばn-ブチルフェニルグリシジルエーテル、i-ブチルフェニルグリシジルエーテル、sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ベンチルフェニルグリシジルエーテル、ヘキシルフェニルグリシジルエーテル、ヘプチルフェニルグリシジルエーテル、オクチ

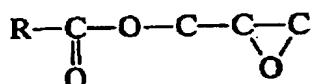
ルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、デシルフェニルグリシジルエーテルなどが好ましいものとして例示できる。

【0061】(2)アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、デシルグリシジルエーテル、ウンデシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、トリデシルグリシジルエーテル、テトラデシルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールモノグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテルなどが例示できる。

【0062】(3) グリシジルエステル型エポキシ化合物としては、具体的には下記一般式(2)で表される化合物が挙げられる。

[0063]

[化1]



【0064】(上記式において、Rは炭素数1~18の炭化水素基を表す。)

上記式において、Rは炭素数1～18の炭化水素基を表すが、このような炭化水素基としては、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数5～7のシクロアルキル基、炭素数6～18のアルキルシクロアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～18のアルキルアリール基、炭素数7～18のアリールアルキル基等が挙げられる。この中でも、炭素数5～15のアルキル基、炭素数2～15のアルケニル基、フェニル基および炭素数1～4のアルキル基を有するアルキルフェニル基が好ましい。

【0065】グリシジルエステル型エポキシ化合物の中でも、好ましいものとしては、具体的には例えば、グリシジル-2, 2-ジメチルオクタノエート、グリシジルベンゾエート、グリシジル-tert-ブチルベンゾエート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどが例示できる。

【0066】(4)アリルオキシラン化合物としては、具体的には、1, 2-エポキシスチレン、アルキル-1, 2-エポキシスチレンなどが例示できる。

【0067】(5)アルキルオキシラン化合物としては、
具体的には、1, 2-エポキシブタン、1, 2-エポキ
シベンタン、1, 2-エポキシヘキサン、1, 2-エポ
キシヘプタン、1, 2-エポキシオクタン、1, 2-エ
ポキシノナン、1, 2-エポキシデカン、1, 2-エポ
キシウンデカン、1, 2-エポキシドデカン、1, 2-

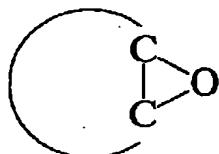
キシウンデカン、1, 2-エボキシドデカン、1, 2-

エポキシトリデカン、1, 2-エポキシテトラデカン、1, 2-エポキシペンタデカン、1, 2-エポキシヘキサデカン、1, 2-エポキシヘプタデカン、1, 1, 2-エポキシオクタデカン、2-エポキシノナデカン、1, 2-エポキシイコサンなどが例示できる。

【0068】(6)脂環式エポキシ化合物としては、下記一般式(3)で表される化合物のように、エポキシ基を構成する炭素原子が直接脂環式環を構成している化合物が挙げられる。

10 [0069]

【化2】



【0070】脂環式エポキシ化合物としては、具体的には例えば、1, 2-エポキシシクロヘキサン、1, 2-エポキシシクロペタン、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、エキソ-2, 3-エポキシノルボルナン、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、2-(7-オキサビシクロ

[4. 1. 0] ヘプト-3-イル) -スピロ(1, 3-ジオキサン-5, 3' - [7] オキサビシクロ[4. 1. 0] ヘプタン、4-(1' -メチルエポキシエチ

ル) - 1, 2-エポキシ-2-メチルシクロヘキサン、
30 4-エポキシエチル-1, 2-エポキシシクロヘキサン
などが例示できる。

【0071】(7)エポキシ化脂肪酸モノエステルとしては、具体的には、エポキシ化された炭素数12～20の脂肪酸と炭素数1～8のアルコールまたはフェノール、アルキルフェノールとのエステルなどが例示できる。特にエポキシステアリン酸のブチル、ヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル、メトキシエチル、オクチル、フェニルおよびブチルフェニルエステルが好ましく用いられる。

40 【0072】(8)エポキシ化植物油としては、具体的には、大豆油、アマニ油、綿実油等の植物油のエポキシ化合物などが例示できる。

【0073】これらのエポキシ化合物の中でも、より熱・加水分解安定性を向上させることができることから、フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、エポキシ化脂肪酸モノエステルが好ましく、グリシジルエステル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物がより好ましい。

【0074】これらのエポキシ化合物を本発明の冷凍機

油組成物に配合する場合、その配合量は特に制限されないが、通常、冷凍機油組成物全量基準（基油と全配合添加剤の合計量基準）でその含有量が0.1～5.0質量%、より好ましくは0.2～2.0質量%となるような量のエポキシ化合物を配合することが望ましい。

【0075】また、上記リン化合物およびエポキシ化合物を2種以上併用してもよいことは勿論である。

【0076】さらに本発明における冷凍機油組成物に対して、その性能をさらに高めるため、必要に応じて従来より公知の冷凍機油添加剤、例えばジーテルトープチル-*p*-クレゾール、ビスフェノールA等のフェノール系の酸化防止剤、フェニル-*α*-ナフチルアミン、N,N-ジ(2-ナフチル)-*p*-フェニレンジアミン等のアミン系の酸化防止剤、ジチオリン酸亜鉛などの摩耗防止剤、塩素化パラフィン、硫黄化合物等の極圧剤、脂肪酸等の油性剤、シリコーン系等の消泡剤、ベンゾトリアゾール等の金属不活性化剤、粘度指数向上剤、流動点低下剤、清浄分散剤等の添加剤を単独で、または数種類組み合わせて配合することも可能である。これらの添加剤の合計配合量は特に制限されないが、冷凍機油組成物全量基準（基油と全配合添加剤の合計量基準）で好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。

【0077】本発明の冷凍機油組成物の動粘度は特に限定されないが、40℃における動粘度が好ましくは3～100mm²/s、より好ましくは4～50mm²/s、最も好ましくは5～40mm²/sとすることができる。また、100℃における動粘度は好ましくは1～20mm²/s、より好ましくは2～10mm²/sとすることができる。さらに、低粘度化しても熱・加水分解安定性が良好であるという本発明の冷凍機油の特徴は、40℃における動粘度が好ましくは5～35mm²/s、より好ましくは5～25mm²/s、さらにより好ましくは5～20mm²/s、最も好ましくは5～15mm²/sの場合により顕著となる。

【0078】また、本発明の冷凍機油組成物の体積抵抗率は特に限定されないが、好ましくは1.0×10¹¹Ω・cm以上、より好ましくは1.0×10¹²Ω・cm以上、最も好ましくは1.0×10¹³Ω・cm以上とすることができる。特に、密閉型冷凍機用に用いる場合には高い電気絶縁性が必要となる傾向にある。なお、本発明において、体積抵抗率とは、JIS C 2101「電気絶縁油試験方法」に準拠して測定した25℃での値を表す。

【0079】本発明の冷凍機油組成物の水分含有量は特に限定されないが、冷凍機油組成物全量基準で好ましくは200ppm以下、より好ましくは100ppm以下、最も好ましくは50ppm以下とすることができる。特に密閉型の冷凍機用に用いる場合には、油の熱・加水分解安定性や電気絶縁性への影響の観点から、水分

含有量が少ないと求められる。

【0080】また、本発明の冷凍機油組成物の全酸価は特に限定されないが、冷凍機または配管に用いられている金属への腐食を防止するため、好ましくは0.1mg KOH/g以下、より好ましくは0.05mg KOH/g以下とすることができる。なお、本発明において、全酸価とは、JIS K 2501「石油製品及び潤滑油-中和値試験方法」に準拠して測定した全酸価の値を表す。

【0081】また、本発明の冷凍機油組成物の灰分は特に限定されないが、本発明の冷凍機油組成物の熱・加水分解安定性を高めスラッジ等の発生を抑制するため、好ましくは100ppm以下、より好ましくは50ppm以下とすることができる。なお、本発明において、灰分とは、JIS K 2272「原油及び石油製品の灰分並びに硫酸灰分試験方法」に準拠して測定した灰分の値を表す。

【0082】本発明の冷凍機用組成物を用いる冷凍機に用いられる冷媒は、HFC冷媒、ペーフルオロエーテル類などの含フッ素エーテル系冷媒、ジメチルエーテルなどの非フッ素含有エーテル系冷媒および二酸化炭素や炭化水素などの自然系冷媒であるが、これらは各々単独で用いてもよいし、2種以上の混合物として用いてよい。

【0083】HFC冷媒としては、炭素数1～3、好ましくは1～2のハイドロフルオロカーボンが挙げられる。具体的には例えば、ジフルオロメタン(HFC-32)、トリフルオロメタン(HFC-23)、ペンタフルオロエタン(HFC-125)、1,1,2,2-テトラフルオロエタン(HFC-134)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC-134a)、1,1,1-トリフルオロエタン(HFC-143a)、1,1-ジフルオロエタン(HFC-152a)などのHFC、またはこれらの2種以上の混合物などが挙げられる。これらの冷媒は用途や要求性能に応じて適宜選択されるが、例えばHFC-32単独；HFC-23単独；HFC-134a単独；HFC-125単独；HFC-134a/HFC-32=60～80質量%／40～20質量%の混合物；HFC-32/HFC-125=40～70質量%／60～30質量%の混合物；HFC-125/HFC-143a=40～60質量%／60～40質量%の混合物；HFC-134a/HFC-32/HFC-125=60質量%／30質量%／10質量%の混合物；HFC-134a/HFC-32/HFC-125=40～70質量%／15～35質量%／5～40質量%の混合物；HFC-125/HFC-134a/HFC-143a=35～55質量%／1～15質量%／40～60質量%の混合物などが好ましい例として挙げられる。さらに具体的には、HFC-134a/HFC-32=70／30質量%の混合物；HFC

—32/HFC-125=60/40質量%の混合物；HFC-32/HFC-125=50/50質量%の混合物(R410A)；HFC-32/HFC-125=45/55質量%の混合物(R410B)；HFC-125/HFC-143a=50/50質量%の混合物(R507C)；HFC-32/HFC-125/HFC-134a=30/10/60質量%の混合物；HFC-32/HFC-125/HFC-134a=23/25/52質量%の混合物(R407C)；HFC-32/HFC-125/HFC-134a=25/15/60質量%の混合物(R407E)；HFC-125/HFC-134a/HFC-143a=44/4/52質量%の混合物(R404A)などが挙げられる。

【0084】また、自然系冷媒としては二酸化炭素や炭化水素などが挙げられる。ここで、炭化水素冷媒としては、25°C、1気圧で気体のものが好ましく用いられる。具体的には炭素数1～5、好ましくは1～4のアルカン、シクロアルカン、アルケンまたはこれらの混合物である。具体的には例えば、メタン、エチレン、エタン、プロピレン、プロパン、シクロプロパン、ブタン、イソブタン、シクロブタン、メチルシクロプロパンまたはこれらの2種以上の混合物などがあげられる。これらの中でも、プロパン、ブタン、イソブタンまたはこれらの混合物が好ましい。

【0085】本発明に係る冷凍機油組成物は、通常、冷凍機中においては上述したような冷媒と混合された冷凍機用流体組成物の形で存在している。この流体組成物における冷凍機油組成物と冷媒との配合割合は特に制限されないが、冷媒100重量部に対して冷凍機油組成物が好ましくは1～500重量部、より好ましくは2～400重量部である。

【0086】本発明の冷凍機油組成物は、その優れた電気特性や低い吸湿性から、あらゆる冷凍機の冷媒圧縮機の潤滑油として用いられる。使用される冷凍機としては、具体的にはルームエアコン、パッケージエアコン、冷蔵庫、自動車用エアコン、除湿機、冷凍庫、冷凍冷蔵倉庫、自動販売機、ショーケース、化学プラント等の冷却装置等が挙げられる。また、本発明の冷凍機油組成物は、密閉型圧縮機を有する冷凍機に特に好ましく用いられる。さらに、本発明の冷凍機油組成物は、往復動式、回転式、遠心式等の何れの形式の圧縮機にも使用可能である。

【0087】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明の内容を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何等限定されるものではない。

【0088】実施例1～58および比較例1～19

以下に示す(A)炭化水素系油、(B)脂環式多価カルボン酸エステル化合物、他の基油、および添加剤を表1～17に示す通り配合し、実施例1～58および比

較例1～19の試料油を調製した。得られた各試料油の性状(40°Cおよび100°Cにおける動粘度、全酸価)を表1～17に示す。

(A) 炭化水素系油

基油1：ハード型アルキルベンゼン(数平均分子量：270)、

基油2：ソフト型アルキルベンゼン(数平均分子量：380)、

基油3：パラフィン系高度精製鉱油(流動点：-50°C、アニリン点：110°C、%CA：0.0、%CN：36.5、%CP：63.5、非芳香族不飽和分：0.0%)、

基油4：ナフテン系鉱油(流動点：-40°C、アニリン点：80°C、%CA：10.0、%CN：43.0、%CP：47.0、非芳香族不飽和分：0.0%)、

基油5：ポリ- α -オレフィン(1-デセンのオリゴマー、数平均分子量：370)、

基油6：アルキルナフタレン(数平均分子量：210)。

20 (B) 脂環式多価カルボン酸エステル化合物

基油7：cis-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジソヘプチル、

基油8：cis-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)、

基油9：cis-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3,5,5-トリメチルヘキシル)、

基油10：cis-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2,6-ジメチル-4-ヘプチル)、

基油11：cis-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソデシル、

基油12：cis-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジソヘプチル、

基油13：cis-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)、

基油14：cis-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(3,5,5-トリメチルヘキシル)。

【0089】(その他の基油)

基油15：ペンタエリスリトールと2-エチルヘキサン酸および3,5,5-トリメチルヘキサン酸の混合脂肪酸(重量比=50:50)とのテトラエステル、

基油16：ペンタエリスリトールとn-ペンタン酸、n-ヘプタン酸および3,5,5-トリメチルヘキサン酸の混合脂肪酸(重量比=50:30:20)とのテトラエステル、

基油17：ビニルエチルエーテルとビニルブチルエーテルとの共重合体(エチル/イソブチル=7:1、平均分子量900)。

【0090】(添加剤)

添加剤1：フェニルグリシジルエーテル、

50 添加剤2：グリシジル-2,2-ジメチルオクタノエー

ト、

添加剤3：シクロヘキセンオキシド、

添加剤4：トリクロレジルホスフェート。

【0091】次に、上記の各試料油について、以下に示す試験を行った。

【0092】(冷媒との相溶性試験) J I S - K - 2 2 1 1 「冷凍機油」の「冷媒との相溶性試験方法」に準拠して、H F C 1 3 4 a 冷媒29gに対して各試料油を1g配合し、冷媒と試料油が0℃において相互に溶解しているか、分離または白濁しているかを観察した。得られた結果を表1～16に示す。

【0093】(絶縁特性試験) J I S - C - 2 1 0 1 「電気絶縁油試験方法」に準拠して、25℃における各試料油の体積抵抗率を測定した。得られた結果を表1～16に示す。

【0094】(熱・加水分解安定性試験I) 含有水分量を1000ppmに調整した試料油90gをオートクレーブに秤取し、H F C 1 3 4 a 冷媒10gと触媒(鉄、銅、アルミの各線)を封入したあと、200℃に加熱し、2週間後の試料油の外観、触媒の外観、試料油の体積抵抗率、試料油の全酸価を測定した。得られた結果を表1～7に示す。

10 20 *

* 【0095】(潤滑性試験) A S T M D 2 6 7 0

“F A L E X W E A R T E S T”に準拠して、試料油の温度100℃の条件下で、慣らし運転を1501b荷重の下に1分行った後に、2501b荷重の下に2時間試験機を運転した。各試料油について試験後のテストジャーナル(ピン)の摩耗量を測定した。得られた結果を表1～7に示す。

【0096】(熱・加水分解安定性試験II) 含有水分量を1000ppmに調整した試料油90gをオートクレーブに秤取し、H F C 1 3 4 a 冷媒10gと触媒(鉄、銅、アルミの各線)を封入したあと、200℃に加熱し、2000時間後の試料油の外観、触媒の外観、試料油の体積抵抗率、試料油の全酸価を測定した。得られた結果を表8～16に示す。

【0097】(熱・加水分解安定性試験III) J I S K 2 5 4 0 に準拠して、50mlビーカーに試料油30gを秤取し、アルミホイルでふたをした後、回転板の取り付けられた150℃恒温槽内に静置し、7日後の試料油の外観、粘度、全酸価を測定した。得られた結果を表17に示す。

【0098】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
(A)	(質量%)	1 50	1 50	1 50	1 50	1 50
(B)	(質量%)	7 50	8 50	9 50	10 50	11 50
添加剤 (質量%)		-	-	-	-	-
動粘度	40℃(mm ² /s)	14.2	16.8	21.7	20.3	22.2
	100℃(mm ² /s)	2.6	2.7	3.5	3.3	3.5
全酸価(mgKOH/g)		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
相溶性		相溶	相溶	相溶	相溶	相溶
体積抵抗率(Ω·cm)		1.2×10 ¹⁴	3.8×10 ¹⁴	5.8×10 ¹⁴	6.6×10 ¹⁴	1.0×10 ¹⁴
熱・加水分解安定性試験I	試料油外観	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	触媒外観 Cu	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	Fe	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	Al	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
体積抵抗率(Ω·cm)		2.0×10 ¹³	3.3×10 ¹³	1.1×10 ¹³	1.0×10 ¹³	2.8×10 ¹³
全酸価(mgKOH/g)		0.10	0.15	0.10	0.10	0.13
FALEX試験	ピン摩耗量(mg)	13	13	14	13	14

【0099】

【表2】

		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
(A) (質量%)		1 50	1 50	1 50	2 50	3 50
(B) (質量%)		12 50	13 50	14 50	8 50	8 50
添加剤 (質量%)		—	—	—	—	—
動粘度	$40^{\circ}\text{C}(\text{mm}^2/\text{s})$	13.8	16.9	22.5	12.5	19.8
	$100^{\circ}\text{C}(\text{mm}^2/\text{s})$	2.5	2.9	3.4	2.5	3.8
全酸価(mgKOH/g)		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
相溶性		相溶	相溶	相溶	相溶	相溶
体積抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$)		2.9×10^{13}	5.5×10^{13}	6.0×10^{13}	3.8×10^{14}	2.2×10^{14}
熱・加水分解安定性試験 I	試料油外観	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	触媒外観 Cu	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	Fe	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	Al	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	体積抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$)	8.6×10^{12}	7.9×10^{12}	1.0×10^{13}	1.5×10^{13}	1.8×10^{13}
	全酸価(mgKOH/g)	0.18	0.15	0.17	0.15	0.12
FALEX試験	ピン摩耗量(mg)	15	14	15	13	13

【0100】

【表3】

		実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15
(A) (質量%)		4 50	5 50	6 50	1 49.9	1 49.5
(B) (質量%)		8 50	8 50	8 50	8 49.9	8 49.5
添加剤 (質量%)		—	—	—	1 0.2	4 1.0
動粘度	$40^{\circ}\text{C}(\text{mm}^2/\text{s})$	23.6	17.5	24.8	16.8	16.1
	$100^{\circ}\text{C}(\text{mm}^2/\text{s})$	3.9	3.7	4.3	2.7	2.7
全酸価(mgKOH/g)		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
相溶性		相溶	相溶	相溶	相溶	相溶
体積抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$)		4.3×10^{14}	2.1×10^{14}	5.2×10^{14}	2.5×10^{13}	1.5×10^{13}
熱・加水分解安定性試験 I	試料油外観	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	触媒外観 Cu	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	Fe	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	Al	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	体積抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$)	1.5×10^{13}	1.0×10^{13}	1.2×10^{13}	1.0×10^{13}	2.0×10^{12}
	全酸価(mgKOH/g)	0.14	0.17	0.15	0.03	0.15
FALEX試験	ピン摩耗量(mg)	13	15	14	13	7

【0101】

【表4】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
(A) (質量%)		-	-	-	-	-
(B) (質量%)	7 100	8 100	9 100	10 100	11 100	
添加剤 (質量%)	-	-	-	-	-	-
動粘度	40°C(mm ² /s) 100°C(mm ² /s)	12.5 2.9	18.2 3.5	28.5 4.7	25.8 4.5	29.5 4.7
全酸価(mgKOH/g)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
相溶性	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	
体積抵抗率(Ω·cm)	2.7×10^{19}	4.6×10^{19}	7.4×10^{19}	8.1×10^{19}	8.3×10^{19}	
熱・加水分解安定性試験 I	試料油外観 触媒外観 Cu Fe Al 体積抵抗率(Ω·cm) 全酸価(mgKOH/g)	変化なし 光沢減少 変化なし 変化なし 変化なし 5.4×10^{12} 0.60	変化なし 光沢減少 変化なし 変化なし 変化なし 6.3×10^{12} 0.74	変化なし 光沢減少 変化なし 変化なし 変化なし 2.2×10^{13} 0.52	変化なし 光沢減少 変化なし 変化なし 変化なし 2.8×10^{13} 0.56	変化なし 光沢減少 変化なし 変化なし 変化なし 3.1×10^{12} 0.63
FALEX試験	ピン摩耗量(mg)	22	23	25	23	22

【0102】

【表5】

		比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
(A) (質量%)		-	-	-	1 100	2 100
(B) (質量%)	12 100	13 100	14 100	-	-	-
添加剤 (質量%)	-	-	-	-	-	-
動粘度	40°C(mm ² /s) 100°C(mm ² /s)	12.8 2.8	18.9 3.6	29.5 4.7	15.1 2.1	6.5 1.8
全酸価(mgKOH/g)	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	
相溶性	相溶	相溶	相溶	相分離	相分離	
体積抵抗率(Ω·cm)	3.1×10^{12}	6.1×10^{12}	6.3×10^{12}	2.9×10^{13}	2.8×10^{13}	
熱・加水分解安定性試験 I	試料油外観 触媒外観 Cu Fe Al 体積抵抗率(Ω·cm) 全酸価(mgKOH/g)	変化なし 光沢減少 変化なし 一部黒化 変化なし 1.1×10^{11} 0.51	変化なし 光沢減少 一部黒化 一部黒化 変化なし 4.6×10^{11} 0.55	変化なし 光沢減少 変化なし 変化なし 変化なし 3.8×10^{11} 0.64	変化なし 変化なし 変化なし 変化なし 変化なし 2.5×10^{12} 0.03	変化なし 変化なし 変化なし 変化なし 変化なし 6.3×10^{11} 0.02
FALEX試験	ピン摩耗量(mg)	20	24	22	13	13

【0103】

【表6】

		比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15
(A) (質量%)		3 100	4 100	5 100	6 100	-
その他の基油 (質量%)		-	-	-	-	15 100
添加剤 (質量%)		-	-	-	-	-
動粘度	40°C(mm ² /s)	21.6	29.5	18.9	31.1	68.7
	100°C(mm ² /s)	4.09	4.35	3.91	5.12	8.38
全酸価(mgKOH/g)		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
相溶性		相分離	相分離	相分離	相分離	相溶
体積抵抗率(Ω·cm)		4.5 × 10 ¹⁵	5.3 × 10 ¹⁵	2.1 × 10 ¹⁵	6.3 × 10 ¹⁵	4.9 × 10 ¹⁴
熱・加水分解安定性試験 I	試料油外観	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	Cu	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	Fe	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	Al	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	体積抵抗率(Ω·cm)	8.7 × 10 ¹⁴	1.0 × 10 ¹⁴	1.5 × 10 ¹⁴	5.7 × 10 ¹⁴	4.2 × 10 ¹³
全酸価(mgKOH/g)		0.02	0.02	0.03	0.02	0.15
FALEX試験	ピン摩耗量(mg)	12	12	13	11	13

【0104】

【表7】

		比較例 16	比較例 17	比較例 18	比較例 19
(B) (質量%)		-	-	8 50	8 50
その他の基油 (質量%)		16 100	17 100	16 50	17 50
添加剤 (質量%)		-	-	-	-
動粘度	40°C(mm ² /s)	31.6	65.6	25.0	42.1
	100°C(mm ² /s)	5.79	8.0	4.7	5.8
全酸価(mgKOH/g)		0.00	0.02	0.01	0.01
相溶性		相溶	相溶	相溶	相溶
体積抵抗率(Ω·cm)		5.7 × 10 ¹⁴	3.0 × 10 ¹⁴	2.8 × 10 ¹⁴	1.0 × 10 ¹⁴
熱・加水分解安定性試験 I	試料油外観	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	Cu	光沢減少	変化なし	光沢減少	光沢減少
	Fe	一部黒化	変化なし	変化なし	一部黒化
	Al	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
体積抵抗率(Ω·cm)		1.5 × 10 ¹²	1.0 × 10 ¹⁴	1.5 × 10 ¹²	7.6 × 10 ¹⁴
全酸価(mgKOH/g)		0.30	0.20	0.75	0.15
FALEX試験	ピン摩耗量(mg)	12	18	17	20

【0105】

【表8】

		実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20
(A) (質量%)		1 49.9	1 49.9	1 49.9	1 49.9	1 49.9
(B) (質量%)		7 49.9	8 49.9	9 49.9	10 49.9	11 49.9
添加剤 (質量%)		1 0.2	1 0.2	1 0.2	1 0.2	1 0.2
動粘度	$40^{\circ}\text{C}(\text{mm}^2/\text{s})$	14.2	16.8	21.7	20.3	22.2
	$100^{\circ}\text{C}(\text{mm}^2/\text{s})$	2.6	2.7	3.5	3.3	3.5
全酸価(mgKOH/g)		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
相溶性		相溶	相溶	相溶	相溶	相溶
体積抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$)		1.0×10^{13}	2.5×10^{13}	5.0×10^{13}	5.8×10^{13}	1.0×10^{13}
熱・加水分解安定性試験Ⅱ	試料油外観	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	Cu	光沢減少	光沢減少	光沢減少	光沢減少	光沢減少
	Fe	一部黒化	一部黒化	一部黒化	一部黒化	一部黒化
	Al	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
体積抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$)		1.5×10^{11}	3.0×10^{11}	1.0×10^{11}	1.5×10^{11}	2.0×10^{11}
全酸価(mgKOH/g)		0.85	0.90	0.95	0.85	0.90

【0106】

【表9】

		実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25
(A) (質量%)		1 49.9	1 49.9	1 49.9	1 49.9	1 49.9
(B) (質量%)		7 49.9	8 49.9	9 49.9	10 49.9	11 49.9
添加剤 (質量%)		2 0.2	2 0.2	2 0.2	2 0.2	2 0.2
動粘度	$40^{\circ}\text{C}(\text{mm}^2/\text{s})$	14.2	16.8	21.7	20.3	22.2
	$100^{\circ}\text{C}(\text{mm}^2/\text{s})$	2.6	2.7	3.5	3.3	3.5
全酸価(mgKOH/g)		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
相溶性		相溶	相溶	相溶	相溶	相溶
体積抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$)		1.0×10^{13}	2.0×10^{13}	5.0×10^{13}	5.0×10^{13}	1.0×10^{13}
熱・加水分解安定性試験Ⅱ	試料油外観	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	Cu	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	Fe	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	Al	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
体積抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$)		1.5×10^{12}	3.0×10^{12}	1.0×10^{12}	1.0×10^{12}	2.5×10^{12}
全酸価(mgKOH/g)		0.30	0.45	0.35	0.30	0.35

【0107】

【表10】

		実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30
(A)	(質量%)	1 49.9	1 49.9	1 49.9	1 49.9	1 49.9
(B)	(質量%)	7 49.9	8 49.9	9 49.9	10 49.9	11 49.9
添加剤	(質量%)	3 0.2	3 0.2	3 0.2	3 0.2	3 0.2
動粘度	40°C(mm ² /s)	14.2	16.8	21.7	20.3	22.2
	100°C(mm ² /s)	2.6	2.7	3.5	3.3	3.5
全酸価(mgKOH/g)		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
相溶性		相溶	相溶	相溶	相溶	相溶
体積抵抗率(Ω·cm)		1.0 × 10 ¹³	2.0 × 10 ¹³	4.5 × 10 ¹³	5.0 × 10 ¹³	1.2 × 10 ¹³
熱・加水分解安定性試験Ⅱ	試料油外観	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	触媒外観 Cu	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	Fe	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	Al	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	体積抵抗率(Ω·cm)	2.0 × 10 ¹²	3.5 × 10 ¹²	1.0 × 10 ¹²	1.0 × 10 ¹²	2.2 × 10 ¹²
全酸価(mgKOH/g)		0.40	0.45	0.40	0.35	0.35

【0108】

【表11】

		実施例 31	実施例 32	実施例 33	実施例 34	実施例 35
(A)	(質量%)	1 49.9	1 49.9	1 49.9	2 49.9	3 49.9
(B)	(質量%)	12 49.9	13 49.9	14 49.9	8 49.9	8 49.9
添加剤	(質量%)	1 0.2	1 0.2	1 0.2	1 0.2	1 0.2
動粘度	40°C(mm ² /s)	13.8	16.9	22.5	12.5	19.8
	100°C(mm ² /s)	2.5	2.9	3.4	2.5	3.8
全酸価(mgKOH/g)		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
相溶性		相溶	相溶	相溶	相溶	相溶
体積抵抗率(Ω·cm)		5.5 × 10 ¹²	4.8 × 10 ¹²	6.5 × 10 ¹²	1.0 × 10 ¹³	1.0 × 10 ¹³
熱・加水分解安定性試験Ⅱ	試料油外観	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	触媒外観 Cu	光沢減少	光沢減少	光沢減少	光沢減少	光沢減少
	Fe	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	Al	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	体積抵抗率(Ω·cm)	3.6 × 10 ¹¹	4.0 × 10 ¹¹	1.0 × 10 ¹¹	1.0 × 10 ¹¹	7.5 × 10 ¹⁰
全酸価(mgKOH/g)		0.95	1.00	0.85	0.95	0.95

【0109】

【表12】

		実施例 36	実施例 37	実施例 38	実施例 39	実施例 40
(A) (質量 %)		1 49.9	1 49.9	1 49.9	2 49.9	3 49.9
(B) (質量 %)		12 49.9	13 49.9	14 49.9	8 49.9	8 49.9
添加剤 (質量 %)		2 0.2	2 0.2	2 0.2	2 0.2	2 0.2
動粘度	40°C(mm ² /s)	13.8	16.9	22.5	12.5	19.8
	100°C(mm ² /s)	2.5	2.9	3.4	2.5	3.8
全酸価(mgKOH/g)		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
相溶性		相溶	相溶	相溶	相溶	相溶
体積抵抗率(Ω·cm)		8.5 × 10 ¹²	5.0 × 10 ¹²	8.0 × 10 ¹²	1.2 × 10 ¹³	1.0 × 10 ¹³
熱・加水分解安定性試験 II	試料油外観	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	Cu	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	Fe	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	Al	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	体積抵抗率(Ω·cm)	5.0 × 10 ¹²	2.5 × 10 ¹²	2.0 × 10 ¹²	1.5 × 10 ¹²	2.5 × 10 ¹²
全酸価(mgKOH/g)		0.30	0.35	0.35	0.30	0.35

【0110】

【表13】

		実施例 41	実施例 42	実施例 43	実施例 44	実施例 45
(A) (質量 %)		1 49.9	1 49.9	1 49.9	2 49.9	3 49.9
(B) (質量 %)		12 49.9	13 49.9	14 49.9	8 49.9	8 49.9
添加剤 (質量 %)		3 0.2	3 0.2	3 0.2	3 0.2	3 0.2
動粘度	40°C(mm ² /s)	13.8	16.9	22.5	12.5	19.8
	100°C(mm ² /s)	2.5	2.9	3.4	2.5	3.8
全酸価(mgKOH/g)		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
相溶性		相溶	相溶	相溶	相溶	相溶
体積抵抗率(Ω·cm)		4.5 × 10 ¹²	5.0 × 10 ¹²	5.0 × 10 ¹²	2.0 × 10 ¹³	1.5 × 10 ¹³
熱・加水分解安定性試験 II	試料油外観	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	Cu	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	Fe	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	Al	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	体積抵抗率(Ω·cm)	1.5 × 10 ¹²	1.0 × 10 ¹²	1.0 × 10 ¹²	1.5 × 10 ¹²	1.8 × 10 ¹²
全酸価(mgKOH/g)		0.30	0.30	0.45	0.35	0.40

【0111】

【表14】

		実施例 46	実施例 47	実施例 48
(A)	(質量%)	4 49.9	5 49.9	6 49.9
(B)	(質量%)	8 49.9	8 49.9	8 49.9
添加剤	(質量%)	1 0.2	1 0.2	1 0.2
動粘度	40°C(mm ² /s)	23.6	17.5	24.8
	100°C(mm ² /s)	3.9	3.7	4.3
全酸価(mgKOH/g)		0.01	0.01	0.01
相溶性		相溶	相溶	相溶
体積抵抗率(Ω·cm)		1.0 × 10 ¹³	2.0 × 10 ¹³	4.5 × 10 ¹³
熱・加水分解安定性試験Ⅱ	試料油外観	変化なし	変化なし	変化なし
	Cu	光沢減少	光沢減少	光沢減少
	Fe	変化なし	変化なし	変化なし
	Al	変化なし	変化なし	変化なし
	体積抵抗率(Ω·cm)	1.0 × 10 ¹¹	2.5 × 10 ¹¹	1.5 × 10 ¹¹
全酸価(mgKOH/g)		0.86	0.95	0.86

【0112】

【表15】

		実施例 49	実施例 50	実施例 51
(A)	(質量%)	4 49.9	5 49.9	6 49.9
(B)	(質量%)	8 49.9	8 49.9	8 49.9
添加剤	(質量%)	2 0.2	2 0.2	2 0.2
動粘度	40°C(mm ² /s)	23.6	17.5	24.8
	100°C(mm ² /s)	3.9	3.7	4.3
全酸価(mgKOH/g)		0.01	0.01	0.01
相溶性		相溶	相溶	相溶
体積抵抗率(Ω·cm)		1.5 × 10 ¹³	1.2 × 10 ¹³	3.0 × 10 ¹³
熱・加水分解安定性試験Ⅱ	試料油外観	変化なし	変化なし	変化なし
	Cu	変化なし	変化なし	変化なし
	Fe	変化なし	変化なし	変化なし
	Al	変化なし	変化なし	変化なし
	体積抵抗率(Ω·cm)	2.5 × 10 ¹¹	1.5 × 10 ¹¹	1.2 × 10 ¹¹
全酸価(mgKOH/g)		0.30	0.37	0.35

【0113】

【表16】

		実施例 52	実施例 53	実施例 54
(A) (質量%)		4 49.9	5 49.9	6 49.9
(B) (質量%)		8 49.9	8 49.9	8 49.9
添加剤 (質量%)		3 0.2	3 0.2	3 0.2
動粘度	40°C(mm ² /s)	23.6	17.5	24.8
	100°C(mm ² /s)	3.9	3.7	4.3
全酸価(mgKOH/g)		0.01	0.01	0.01
相溶性		相溶	相溶	相溶
体積抵抗率(Ω·cm)		1.5 × 10 ¹³	1.5 × 10 ¹³	5.0 × 10 ¹³
熱・加水分解安定性試験 II	試料油外観	変化なし	変化なし	変化なし
	Cu	変化なし	変化なし	変化なし
	Fe	変化なし	変化なし	変化なし
	Al	変化なし	変化なし	変化なし
体積抵抗率(Ω·cm)		1.0 × 10 ¹²	1.5 × 10 ¹²	1.5 × 10 ¹²
全酸価(mgKOH/g)		0.40	0.35	0.42

【0114】

【表17】

		実施例 55	実施例 56	実施例 57	実施例 58
(A) (質量%)		1 50	1 50	1 50	1 50
(B) (質量%)		8 50	9 50	13 50	14 50
添加剤 (質量%)		— —	— —	— —	— —
動粘度	40°C(mm ² /s)	16.9	22.5	16.8	21.7
	100°C(mm ² /s)	2.9	3.4	2.7	3.5
全酸価(mgKOH/g)		0.01	0.01	0.01	0.01
熱・加水分解安定性試験 III	試料油外観	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	40°C動粘度(mm ² /s)	17.8	23.6	19.5	24.8
	全酸価(mgKOH/g)	4.57	3.95	1.25	1.38

【0115】表1～17に示した結果から明らかなように、本発明の冷凍機油組成物である実施例1～58の試料油は、HFC冷媒と共に用いた場合に、動粘度、冷媒相溶性、電気絶縁性、耐加水分解性、熱安定性および潤滑性の全ての性能がバランスよく優れていた。

【0116】特に、エポキシ化合物を含有する実施例1～4の試料油は、これを含有しない実施例2の試料油よりも熱・加水分解安定性試験Iにおいて全酸価の上昇が小さく、より熱・加水分解安定性に優れていることが分かる。

【0117】また、リン化合物を含有する実施例15の試料油は、これを含有しない実施例2の試料油よりもF A L E X試験においてピン摩耗量が少なく、より耐摩耗性、耐荷重性に優れていることが分かる。

【0118】さらに、エポキシ化合物の中でも、グリシルエステル型エポキシ化合物を含有する実施例21～

40 良好的な結果が得られており、より熱・加水分解安定性に優れていることが分かる。

【0119】また、シクロヘキサン環を有するエステル化合物を含有する実施例55、56の試料油とシクロヘキセン環を有するエステル化合物を含有する実施例57、58の試料油とを熱・加水分解安定性試験IIIにおいて比較すると、前者は粘度上昇が小さく、後者は全酸価の上昇が小さいことが分かる。

【0120】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の冷凍機油組成物によれば、HFC冷媒および二酸化炭素やハイド

ロカーボンなどの自然系冷媒と共に用いた場合に、潤滑性、冷媒相溶性、熱・加水分解安定性、電気絶縁性等に*

* 優れるとともに冷凍システムの高効率化を達成することが可能となる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 1 0 N 30:06

30:08

40:30

(72) 発明者 平野 裕之

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内

※ F ターム(参考) 4H104 BA03A BA04A BA06A BB33A
CA03A CA04A CA05A DA02A
EB02 LA04 LA13 LA20 PA20

※